

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-111277

(43)公開日 平成9年(1997)4月28日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 M 169/04

C 1 0 M 169/04

// (C 1 0 M 169/04

101: 02

133: 12

129: 10

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-270960

(22)出願日 平成7年(1995)10月19日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 橋本 勝美

千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産

株式会社内

(72)発明者 佐々木 章

千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産

株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 油圧作動油組成物

(57)【要約】

【課題】 高圧化に伴う作動油の早期劣化やスラッジ発生などが効果的に防止され、長期間にわたって使用できるとともに、シリンダーのビビリ現象（油圧作動部において、シリンダーとピストン、ロッドとガイド（シール）の間などで振動や異音を生じる現象）を解消して安定した作動特性を示す油圧作動油組成物を提供すること。

【解決手段】 %CA 5以下の基油に対し、組成物全量に基づき、(A) 4, 4'-ジオクチルシフェニルアミンなどのアミン系酸化防止剤0.01～5重量%、(B) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系酸化防止剤0.01～5重量%、

(C) トリクレシルホスフェートなどのリン酸エステル0.01～5重量%、及び(D) イソステアリン酸トリエチレンテトラミドなどの脂肪酸アミド及び/又はソルビタンモノオレエートなどの多価アルコールエステル0.01～5重量%を配合してなる油圧作動油組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 %CA 5以下の基油に対し、組成物全量に基づき、(A) アミン系酸化防止剤0.01～5重量%、(B) フェニール系酸化防止剤0.01～5重量%、(C) リン酸エステル0.01～5重量%、及び(D) 脂肪酸アミド及び/又は多価アルコールエステル0.001～5重量%を配合してなる油圧作動油組成物。

【請求項2】 基油が40℃における動粘度 $2 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{sec}$ であり、かつ粘度指数100以下のものである請求項1記載の油圧作動油組成物。

【請求項3】 (A) 成分のアミン系酸化防止剤が炭素数3～20のアルキル基を有するアルキルジフェニルアミンである請求項1記載の油圧作動油組成物。

【請求項4】 (B) 成分のフェニール系酸化防止剤が単環フェニール類である請求項1記載の油圧作動油組成物。

【請求項5】 (C) 成分のリン酸エステルが芳香族リン酸エステルである請求項1記載の油圧作動油組成物。

【請求項6】 作動圧力が30MPa以上の油圧機器に使用されるものである請求項1記載の油圧作動油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油圧作動油組成物に関し、さらに詳しくは、高圧下での酸化安定性及び潤滑性能に優れ、長期間使用可能であるとともに、シリンダーのピビリ現象〔油圧作動部において、シリンダーとピストン、ロッドとガイド（シール）の間などで振動や異音を生じる現象〕を解消して安定した作動特性を示す油圧作動油組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】油圧作動油は、油圧機器や装置などの油圧システムにおける動力伝達、力の制御、緩衝などの作動に用いられる動力伝達流体であり、また、摺動部分を潤滑する機能も果たしている。ところで、最近の油圧機器は小型化かつ高出力化が進んでおり、それに伴い、作動圧力は一段と高圧となり（例えば、従来14～20MPaであったものが、現在では30MPa以上となる。）、一方油タンクは小容量となってきた。そのため、作動油が受ける熱負荷はこれまで以上に厳しくなり、早期劣化、スラッジ発生、異臭、シリンダーのピビリ現象、作動不良などが問題となってきた。従来、油圧作動油には、酸化防止能と潤滑性能を合わせ持つアルキルチオリン酸亜鉛(ZnDTP)が使用されてきた。しかしながら、このような油圧作動油においては、該ZnDTPが高圧化に伴って気泡の圧縮熱により生じる局部的高温部で熱分解し、その結果、スラッジの発生、このスラッジによる作動不良、あるいは異臭などを引き起こすという問題があった。そこで、このような問題を解消するために、ZnDTPと金属系清浄剤との併用が検

討されたが、寿命の点で充分ではなく、また、高圧化による作動時のシリンダーのピビリ現象の問題も解決できなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、高圧化に伴う作動油の早期劣化やスラッジ発生などが効果的に防止され、長期間にわたって使用できるとともに、シリンダーのピビリ現象を解消して安定した作動特性を示す油圧作動油組成物を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する油圧作動油組成物を開発する一環として鋭意研究を重ねた。その結果、特定の性状の基油に対し、アミン系酸化防止剤、フェニール系酸化防止剤、リン酸エステル及び脂肪酸アミドや多価アルコールエステルを、それぞれ所定の割合で配合することにより、高圧下での酸化安定性及び潤滑性能が向上し、その目的を達成していることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(1) %CA 5以下の基油に対し、組成物全量に基づき、(A) アミン系酸化防止剤0.01～5重量%、(B) フェニール系酸化防止剤0.01～5重量%、(C) リン酸エステル0.01～5重量%、及び(D) 脂肪酸アミド及び/又は多価アルコールエステル0.001～5重量%を配合してなる油圧作動油組成物を提供するものである。

【0005】また、本発明の好ましい態様は、(2) 基油が、40℃における動粘度 $2 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{sec}$ であり、かつ粘度指数100以上のものからなる上記

(1)の油圧作動油組成物、(3) (A) 成分のアミン系酸化防止剤が炭素数3～20のアルキル基を有するアルキルジフェニルアミンである上記(1)、(2)の油圧作動油組成物、(4) (B) 成分のフェニール系酸化防止剤が単環フェニール類である上記(1)～(3)の油圧作動油組成物、(5) (C) 成分のリン酸エステルが芳香族リン酸エステルである上記(1)～(4)の油圧作動油組成物、及び(6) 作動圧力が30MPa以上の油圧機器に使用される上記(1)～(5)の油圧作動油組成物、である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の組成物においては、基油として、%CA 5以下のものが用いられる。この%CAが5を超えるものでは、酸化安定性、特に瞬時の局部的高温熱履歴に対する安定性が悪い。このような酸化安定性の面から、特に%CA 3以下のものが好ましい。なお、この%CAはn-d-M分析法により測定した値である。また、この基油は、40℃における動粘度 $2 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{sec}$ の範囲にあるものが好ましい。この動粘度が $2 \text{ mm}^2/\text{sec}$ 未満では潤滑性能に劣り、異常摩耗や焼付が生じるおそれがあり、また火災の危険

性が高い。一方、 $500\text{mm}^2/\text{s}\cdot\text{c}$ を超えると低温時における粘性抵抗が大きくなり、求むる吸込みが困難となって機械の作動不良をもたらすおそれがある。潤滑性能、火災の危険性及び低温時の粘性抵抗などの面から、より好ましい動粘度は $10\sim100\text{mm}^2/\text{s}\cdot\text{c}$ の範囲である。

【0007】本発明の組成物においては、基油として、 $\%CA$ 及び 400 における動粘度が上記条件を満たすもの、粘度指数 100 以上のものを用いるが、作動油組成物の性能や点から特に好ましい。粘度指数 100 未満では高温時に粘度が低くなり、潤滑性能が低下し、一方低温時には粘度が高くなり、求むる吸込み不良をもたらす。粘度指数 100 以上では温度による粘度変化が少なく、特に低温から高温までの使用可能温度領域が広がる。この効果は粘度指数 100 以上の基油で顕著に認められる。通常の基油に $\%CA$ を配合して高粘度指数化したもの、使用中に $\%CA$ が切欠されて粘度指数が低下するもの、上記基油には、このような現象は全く認められない。このような基油としては、例えば常圧蒸留残油や燃料油の脱硫工程で得られる残油を原料とし、減圧留、溶剤脱れき、脱臭処理を行い、さらに水素化仕上げ、水素化改質、場合によっては溶剤抽出、硫酸処理、白土処理などして得られる α -ナフチン系基油又は β -ナフチン系高粘度指数基油、さらにはスラックワックス分の水素化分解によって得られる α -ナフチン系高粘度指数基油などを挙げることができる。本発明の組成物においては、上記鉱油系の基油以外にも、合成油系の基油を用いることができる。この合成油としては、例えば、ポリオレフィン、ポリオレフィン、 α -オレフィン単重合体や共重合体（例えばエチレン- α -オレフィン共重合体）など、各種のエステル（例えば、ポリオールエステル、塩基エステルなど）、各種のエーテル、ポリグリコールなどが挙げられる。これらのうち、特にポリオレフィン、ポリオールエステルが好ましい。これらの基油は一種のみ用いてもよい、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0008】本発明の組成物における（A）成分のアン系酸化防止剤については特に制限はなく、従来公知のものを用いることができる。このアン系酸化防止剤としては、例えば、フェニルアミン系のもの、具体的にはジフェニルアミンや、モノオクチルジフェニルアミン；モノフェニルジフェニルアミン；4,4'-ジフェニルジフェニルアミン；4,4'-ジヘキシルジフェニルアミン；4,4'-ジセブチルジフェニルアミン；4,4'-ジノニルジフェニルアミン；テトラフェニルジフェニルアミン；テトラヘキシルジフェニルアミン；テトラオクチルジフェニルアミン；テトラフェニルジフェニルアミンなどの炭素数 $3\sim20$ のアルキル基を有するアルキル化ジフェニルアミンなど、及びナフチルアミン系のもの、具体的には α -ナフチルアミン、フェニル- α -ナフチル

ルアミン、さらには β -ナフチルアミン、 α -ナフチルアミン；ヘキシルフェニル- α -ナフチルアミン；オクチルフェニル- α -ナフチルアミン；ノニルフェニル- α -ナフチルアミンなどの炭素数 $3\sim20$ のアルキル置換フェニル- α -ナフチルアミンなどが挙げられる。

【0009】これらの中で、ナフチルアミン系よりジフェニルアミン系の方が瞬時の高温熱履歴に対して効果が高く、特に炭素数 $3\sim20$ のアルキル基を有するアルキル化、フェニル化のもの、例えば4,4'- $C_3\sim C_{20}$ アルキル、フェニルが好適である。これらの中で、系酸化防止剤は単独で用いてもよい、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その配合量は、組成物全量に基づき、 $0.01\sim5$ 重量%の範囲で選定される。この量が 0.01 重量%未満では酸化防止剤を配合した効果が十分に発揮されないおそれがあり、一方重量%を超えるものは量り誤差には効果が向上が認められず、むしろ低温時にこの成分が析出することがあり、また経済的にも不利である。酸化防止剤としての効果、低温時に析出抑制及び経済性などの面から、このアン系酸化防止剤が好ましい配合量は、組成物全量に基づき、 $0.1\sim5$ 重量%の範囲にある。

【0010】本発明の組成物における（B）成分のフェニル系酸化防止剤については特に制限はなく、従来公知のものを用いることができる。このフェニル系酸化防止剤としては、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニール；2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェニール；2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニール；2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキ、メチルフェニール；2,6-ジ-tert-ブチルフェニール；2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェニール；2,6-ジ-tert-ブチル-4-(N,N-ジメチルアミノメチル)フェニール；2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニール；n-オクタフェニル-3-(4'-ヒドロキ；-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオレートなどの単環フェニール類、4,4'-ジメチルビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニール)；4,4'-イソプロピルビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニール)；2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニール)；4,4'-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニール)；4,4'-ビス(2,6-tert-ブチルフェニール)；2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニール)；4,4'-ジフェニルビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニール)；2,2'-チナビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニール)；4,4'-チナビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニール)などの多環フェニール類などが挙げられる。これらの中で、高圧下での瞬時の高温熱履歴に対して効果が高い点から、単環フェ

ル、ポリアクリレート、有機フッ素化合物などの消泡剤などを適宜配合することができる。各添加剤の配合量は、通常組成物全量に基づき0.01～5重量%、好ましくは0.01～2重量%の範囲である。本発明の油圧作動油組成物は、高圧下での酸化安定性及び潤滑性能に優れ、特に作動圧力が30MPa以上の油圧機器に好適に用いられる。そして、高圧化に伴う作動油の早期劣化やスラッジ発生などを効果的に防止して長期間にわたって使用することができ、またシリンダーのピビリ現象を解消して安定した作動特性を示す。

【0015】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0016】実施例1～4及び比較例1～5

基油として、以下に示す性状を有する基油I～IIIを用いた。

基油I：水素化改質油；40℃動粘度4.6mm²/sec、粘度指数120、%CA 0.1

基油II：水素化仕上げ油；40℃動粘度4.6mm²/sec、粘度指数105、%CA 2.5

基油III：溶剤精製油；40℃動粘度4.6mm²/sec、粘度指数98、%CA 7.0 (%CA：n-d-M

環分析法による)

第1表に示す組成の油圧作動油を調製し、その性能を以下に示す方法に従って評価した。結果を第1表に示す。

【0017】性能評価

(1) 高圧熱安定性試験

高圧用ポンプを用いた油圧回路において、タンクに空気を吐込み、気泡を含んだ油を瞬時に35MPaまで昇圧して気泡の圧縮熱で局部的に熱履歴を与えた。そして、作動油の高圧時の熱安定性を、720時間後に油中に発生したスラッジ量(ミリボア値)を測定することで評価した。

(2) ポンプの摩耗試験

ベーンポンプ(ビッカース社製、V=104C)を用いて、14MPa、250時間後のベーンとカムリングの摩耗量を測定した。

(3) シリンダーピビリ特性試験

シリンダーのパッキン材を半球状にし、これに5～20ニュートン(N)の荷重を加えて、クロムメッキ鋼板上で25mgの作動油の存在下、往復動させた際の摩擦力の変動状態を観察し、ピビリ現象の有無を判定した。

【0018】

【表1】

第1表-1

			実施例			
			1	2	3	4
油圧作動油 (重量%)	基油	種類	I	I	I	II
		含有量	95.8	96.3	96.3	95.8
	(A) アミン系酸化防止剤		1.0	1.0	1.0	1.0
	(B) フェノール系酸化防止剤		1.0	1.0	1.0	1.0
	(C) リン酸エステル		1.0	1.0	1.0	1.0
	(D)	脂肪酸アミド	0.5	—	0.5	0.5
		多価アルコールエステル	0.5	0.5	—	0.5
性能評価	その他		0.2	0.2	0.2	0.2
	高圧熱安定性試験 [スラッジ量] (mg/100ml)		1>	1>	1>	4
	ポンプ摩耗試験 [摩耗量] (mg)		3	4	4	5
	シリンダーピビリ特性試験 [ピビリの有無]		無	無	無	無

【0019】

【表2】

第 1 表-2

			比 較 例				
			1	2	3	4	5
油 圧 作 動 油 (重 量 %)	基油	種類	III	I	I	I	I
		含有量	95.8	96.8	96.8	96.8	96.8
	(A) アミン系酸化防止剤		1.0	—	1.0	1.0	1.0
	(B) フェノール系酸化防止剤		1.0	1.0	—	1.0	1.0
	(C) リン酸エステル		1.0	1.0	1.0	—	1.0
	(D)	脂肪酸アミド	0.5	0.5	0.5	0.5	—
		多価アルコールエステル	0.5	0.5	0.5	0.5	—
	その他		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
性 能 評 価	高圧熱安定性試験 [スラッジ量] (mg/100ml)		50	20	30	1>	1>
	ポンプ摩耗試験 [摩耗量] (mg)		6	3	3	500	4
	シリンダービビリ特性試験 [ビビリの有無]		無	無	無	無	有

【0020】〔注〕

アミン系酸化防止剤： 4, 4'-ジオクチルジフェニルアミン

フェノール系酸化防止剤： 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

リン酸エステル： トリクレジルホスフェート

脂肪酸アミド： イソステアリン酸トリエチレントラミド

多価アルコールエステル： ソルビタンモノオレエート

その他： 防錆剤、金属不活性化剤、粘度指数向上剤、無灰分散剤など

第1表から、以下に示すことが分かる。すなわち、実施例1は、比較例1、2及び3と比べて、高圧熱安定性に優れており（低スラッジ量）、かつポンプの耐摩耗性、シリンダーの耐ビビリ特性も良好である。実施例2及び3は、シリンダーのビビリ特性については、脂肪酸アミド及び多価アルコールエステルのいずれか一つでも良いことを示すが、脂肪酸アミドと多価アルコールエステルとの併用がさらに効果的である。実施例4は%CA 2.5の基油を使用したものであるが、高圧熱安定性は比較的良好である。比較例1～5は、高圧熱安定性、耐摩耗性

及びビビリ特性のいずれかの特性が不良である。

【0021】比較例6

市販のZnDTP系耐摩耗性作動油について、上記と同様にして性能を評価した。その結果、高圧熱安定性試験におけるスラッジ量は300mg/100ミリリットル、ポンプ摩耗試験における摩耗量は5mgであり、シリンダービビリ特性試験ではビビリ現象が認められた。すなわち、この作動油は、高圧熱安定性試験でZnDTPが熱分解して、スラッジ量が特に多くなり、また、ビビリ現象も解消されていないことが分かる。

【0022】

【発明の効果】本発明の油圧作動油組成物は、高圧下での酸化安定性及び潤滑性能に優れることから、高圧化に伴う作動油の早期劣化やスラッジ発生などを効果的に防止して、長期間にわたって使用できるとともに、シリンダーのビビリ現象を解消して安定した作動特性を示す。したがって、本発明の油圧作動油組成物は、例えば建設機械や一般産業機械の油圧装置、あるいは水門、水力発電機等の油圧機器などの作動油として好適に用いられる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C10M 137:04

133:16

129:74)

C10N 20:02

30:06

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

30:08

40:08